

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84111351.7

(51) Int. Cl.⁴: **C 08 L 67/02**
C 08 J 3/12

(22) Anmeldetag: 24.09.84

(30) Priorität: 07.10.83 DE 3336499

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.05.85 Patentblatt 85/22

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(71) Anmelder: BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Binsack, Rudolf, Dr.
Bethelstrasse 4a
D-4150 Krefeld(DE)

(72) Erfinder: Rempel, Dieter, Dr.
Max-Beckmann-Strasse 35
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: Wulff, Claus, Dr.
Richard-Strauss-Strasse 21
D-4150 Krefeld 1(DE)

(72) Erfinder: Lindner, Christian, Dr.
Riehlstrasse 200
D-5000 Köln 60(DE)

(72) Erfinder: Schwittay, Dieter, D.I.
Blankenburg 16B
D-5090 Leverkusen 3(DE)

(54) Formmassen aus thermoplastischem Polyester und Pfropfkautschuk, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Formkörpern.

(57) Formmassen aus thermoplastischem Polyester und Pfropfkautschuk besitzen nach dem Tempern verbesserte Zähigkeit.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

Pv/Em-c

Formmassen aus thermoplastischem Polyester und Pfropfkautschuk, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Formkörpern

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen mit verbesserter Zähigkeit bei tiefen Temperaturen aus thermoplastischem Polyester und vernetzten Pfropfkautschuken aus der Reihe der Dienkautschuke und der Acrylatkautschuke, ein Verfahren zur Herstellung dieser Formmassen durch Erhitzen der Komponenten auf Temperaturen unterhalb des Polyester-Schmelzpunktes und die Verwendung dieser Formmassen zur Herstellung von Formkörpern.

Thermoplastische Polyester, vornehmlich Polyethylen-terephthalat, Polybutylenterephthalat und einige Terephthalsäure-Copolyester haben zunehmend technische Bedeutung erlangt wegen ihrer herausragenden technologischen Eigenschaften, wie Steifigkeit, Härte, Abriebfestigkeit, dynamische und thermische Belastbarkeit, sowie ihrer schnellen Verarbeitbarkeit. Ein Nachteil dieser Formmassen ist die unbefriedigende Zähigkeit.

Es gibt eine Reihe von Vorschlägen, die Zähigkeit thermoplastischer Polyester durch Zumischen von Polymerisaten zu verbessern. So wurden vorgeschlagen (Co)-polystyrole (DE-OS 16 94 173, DE-OS 19 61 226, DE-OS 20 35 390, DE-OS 22 48 242), Polyolefine (EP-A 13 941), gepfropfte Acrylatkautschuke (DE-PS 24 44 584, DE-OS 27 26 256) und gepfropfte Dienkautschuke (DE-PS 23 48 378). Es wurden darüber hinaus gepfropfte Acrylatkautschuke und gepfropfte Dienkautschuke vorgeschlagen, die eine ganz spezifische Pfropfstruktur aufweisen bzw. nach bestimmten Verfahren hergestellt worden sind (EP-A 22 216, EP-A 50 265, EP-A 50 262, EP-A 64 207, DE-OS 31 14 772).

Obwohl diese Formmassen bereits eine verbesserte Zähigkeit aufweisen, genügen sie für wichtige Anwendungen, z. B. in Kraftfahrzeugen, wo bei Zusammenstößen große Deformationskräfte wirksam werden können, nicht den gestellten Anforderungen, insbesondere bei Temperaturen von 0 bis -20°C oder gar bis zu -30 oder -40°C.

Überraschenderweise wurde nun ein Verfahren gefunden, das unerwartet zu zäheren Produkten führt: Erhitzt man Polyester und Pfropfkautschuk zusammen auf Temperaturen unterhalb des Polyester-Schmelzpunkts, so erhält man eine "Ankopplung" derart, daß der durch Lösefraktionierung mit 1.1.1.3.3.3-Hexafluor-2-propanol (nachfolgend kurz: Hexafluorisopropanol) erhältliche unlösliche Rückstand nicht nur Kautschuk, sondern auch einen Polyesteranteil enthält.

Als Maß für die "Ankopplung" wird im folgenden der Ankopplungsgrad als das Gewichtsverhältnis von angekoppeltem thermoplastischem Polyester zur Gesamtmenge an Pfropfkautschuk B definiert.

- 5 Zur Bestimmung des Ankopplungsgrads werden die Formmassen bei 25°C mit Hexafluorisopropanol bis zur Gewichtskonstanz, d. h. bis der gesamte lösliche thermoplastische Polyester gelöst ist, behandelt. In dem verbleibenden unlöslichen Rückstand wird der Polyesteranteil bestimmt, z.B. durch
- 10 Totalverseifung und anschließende Bestimmung der Polyesterkomponenten.

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Mischungen zeigen neben verbesserter Zähigkeit in der Regel auch erhöhte Wärmeformbeständigkeit, erhöhte Schmelzwärme und erhöhte Schmelztemperatur.
- 15

- Es ist zwar bekannt, das Molekulargewicht bzw. die Viskosität von thermoplastischen Polyestern, besonders von Polyalkylenterephthalaten, durch Erhitzen auf Temperaturen unterhalb des Polyester-Schmelzpunktes unter Inertgas
- 20 bzw. bei vermindertem Druck zu erhöhen. Hierdurch werden die mechanischen Eigenschaften der Polyester, insbesondere die Zähigkeit, aber nicht nennenswert verändert. Bei einer Festphasennachkondensation in Gegenwart von Propfkautschuk hätte man erwarten müssen, daß die Pfropfprodukte, insbesondere die auf Polybutadien-Basis, bei den langen Verweilzeiten bei hohen Temperaturen thermisch geschädigt
- 25 und damit unbrauchbar werden und/oder daß Vernetzungen

der Mischungen bis zur Versprödung stattfinden würden.

Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen aus

- 5 A) 65 - 97, vorzugsweise 70 - 95, insbesondere 75 - 90 Gew.-% (bezogen auf A + B) thermoplastischem Polyester und
- 10 B) 3 - 35, vorzugsweise 5 - 30, insbesondere 10 - 25 Gew.-% (bezogen auf A + B) Pfropfkautschuk mit einem Gelgehalt von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 80 Gew.-% und insbesondere von mindestens 90 Gew.-%,

dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Ankopplungsgrad von mindestens 0,03, vorzugsweise von mindestens 0,05, insbesondere von mindestens 0,08, bestimmt durch Löse-
15 fraktionierung in Hexafluorisopropanol, aufweisen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung dieser Formmassen, wonach man die Mischung der Komponenten A und B - vorzugsweise unter möglichst weitgehendem Ausschluß von Sauerstoff - auf Temperaturen
20 von 5 bis 80, vorzugsweise 10 bis 50, insbesondere 15 bis 40, °C unterhalb des Polyester-Schmelzpunkts, gemessen als Schmelztemperatur-Maximum mittels Differential Scanning Calorimeter (DSC) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 20°C/Minute, erhitzt, bis ein Ankopplungsgrad von mindes-
25 tens 0,03 erreicht ist.

Für das erfindungsgemäße Verfahren benötigt man in der Regel mindestens eine halbe Stunde, vorzugsweise 1 Stunde, insbesondere mindestens 2 Stunden und - besonders bevorzugt - mindestens 4 Stunden.

- 5 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung dieser Massen zur Herstellung von Formkörpern.

- Thermoplastische Polyester A im Sinne der Erfindung sind Polykondensate, deren Säurekomponente Kohlensäure oder vornehmlich aromatische Dicarbonsäuren und deren Alkohol-
- 10 komponente aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Diole oder deren Mischungen sind. Sie umfassen also Alkylenpolyester, bevorzugt Polyalkylen-terephthalate sowie segmentierte Copolyester, voll-aromatische Polyester, voll-aromatische Polyestercarbonate
- 15 und aromatische Polycarbonate.

- Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäure (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen
- 20 (Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, S. 695 ff, Carl Hanser Verlag, München 1973).

- Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80, vorzugsweise mindestens 90 Mol-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente, Terephthalsäurereste und
- 25 mindestens 80, vorzugsweise mindestens 90 Mol-%, bezogen auf die Diolkomponente, Ethylenglykol- und/oder Butan-

diol-1,4-reste. Sie können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol-% Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

Neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-resten können sie bis zu 20 Mol-% anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentan-diol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Methylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und -1,6, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(8-hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(3-8-hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, wie sie z.B. in der DE-OS 19 00 270 und der US-PS 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure,

Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

5 Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und/oder deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate, sowie Copolyester, die aus mindestens zwei der obengenannten
10 Säurekomponenten und/oder aus mindestens zwei der obengenannten Alkoholkomponenten hergestellt sind; besonders bevorzugte Copolyester sind Poly(ethylenglykol/butandiol-1,4)-terephthalate.

15 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate besitzen eine Intrinsic-Viskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,4 dl/g, insbesondere 0,6 bis 1,3 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Teile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

20 Je nach den gewünschten Eigenschaften können die Polyalkylenterephthalate einzeln oder in Mischungen miteinander eingesetzt werden. Bevorzugte Mischungen enthalten

1-99, vorzugsweise 10-60, insbesondere 20-50 Gew.-% Polyethylenterephthalat, und
25 99-1, vorzugsweise 90-40, insbesondere 80-50 Gew.-% Polybutylenterephthalat,

jeweils bezogen auf die Summe von Polyethylen- und -butylenterephthalat.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate werden unter Verwendung von Titanalkoholaten, wie Titanetraaisopropylat oder
5 Titanetrabutylat, hergestellt.

- Bevorzugte segmentierte Copolyester enthalten als Säurekomponente Iso- und/oder Terephthalsäurereste und als Alkoholkomponente neben Ethylenglykol-, Butandiol-1.4- oder Dihydroxytetrahydrofuranresten Reste langkettiger
10 Diole, wobei der Gehalt an Resten langkettiger Diole vorzugsweise unter 60 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtgehalt der Diolreste, liegt. Bevorzugte langkettige Diole sind Polyethylenglykole der Formel $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ und Polybutylenglykole der Formel $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$.
- 15 Das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel M_n) der langkettigen Diole liegt im allgemeinen zwischen 500 und 5.000, vorzugsweise zwischen 1.000 und 3.000 (und n ist somit ca. 10 - 100, vorzugsweise ca. 25 - 60; m ca. 7 - 70, vorzugsweise 14 - 40).
- 20 Das mittlere Molekulargewicht (Gewichtsmittel M_w) der segmentierten Copolyester beträgt im allgemeinen mindestens 10.000, bevorzugt mindestens 15.000 und insbesondere mindestens 20.000.

Derartige segmentierte Copolyester werden z.B. in der GB-
25 PS 1 404 340 beschrieben.

5 Aromatische Polycarbonate im Sinne der Erfindung sind Homo- und Copolycarbonate auf Basis von Diphenolen, Kohlensäure bzw. deren Derivate wie z.B. Phosgen oder Kohlensäurediester, Kettenabbrechern und gegebenenfalls Verzweigungsmittel.

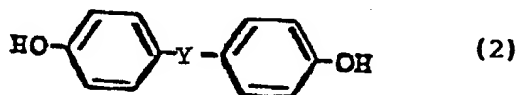
Bevorzugte Polycarbonate besitzen ein als Gewichtsmittel M_w bestimmtes Molekulargewicht von 10 000 bis 200 000, insbesondere von 20 000 bis 80 000, ermittelt durch Lichtstreuung.

10 Bevorzugte Diphenole für die Herstellung der Polycarbonate entsprechen der Formel



15 worin Z einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 - 30 C-Atomen bedeutet, wobei Z derart gebaut ist, daß die beiden OH-Gruppen direkt an je ein C-Atom eines aromatischen Systems gebunden sind.

Besonders bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin sowie Verbindungen der Formel



20 in der

Y eine Einfachbindung, einen Alkylen- oder Alkylidenrest mit 1 - 7 C-Atomen, einen Cycloalkylen- oder Cycloalkylidenrest mit 5 - 12 C-Atomen, -O-, -S-,
 $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}\text{-}$, $\text{-SO}_2\text{-}$ oder $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-}$ bedeutet,

Le A 22 604

sowie deren kernalkylierte Derivate, z.B.

- Dihydroxydiphenyle,
Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,
Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,
5 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,
Bis-(hydroxyphenyl)-ether,
Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und
10 α, α' -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole

sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

Die wichtigsten Diphenole seien nachfolgend aufgezählt:

- Bisphenol A, 2.2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan,
2.2-Bis-(3.5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,
15 1.1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-isobutan,
2.4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl,
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und α, α' -Bis-(4-hydroxy-
20 phenyl)-p-diisopropylbenzol.

Bevorzugte Polycarbonate sind Copolycarbonate auf Basis von Bisphenol A und einem der oben als bevorzugt genannten Diphenole; besonders bevorzugt sind Polycarbonate, die als Diphenolreste nur Bisphenol-A-reste enthalten.

- 25 Es ist vorteilhaft, Mischungen der Polycarbonate mit Polyalkylenterephthalaten zu verwenden. Diese Mischungen ent-

halten bevorzugt bis zu 60 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 40 Gew.-% Polycarbonat, bezogen auf die Summe aus Polycarbonat und Polyalkylenterephthalat.

Voll-aromatische Polyester im Sinne der Erfindung sind
5 Polyester enthaltend Iso- und/oder Terephthalsäurereste, Diphenolreste, Reste von Kettenabbrechern und gegebenenfalls von Verzweigungsmitteln. Sie werden z.B. in der Monographie "Polyesters" von V.V. Korshak und S.V. Vinogradova, Pergamon Press, Oxford 1965, S. 494, 485-486,
10 454-455 beschrieben.

Bevorzugte voll-aromatische Polyester besitzen relative Viskositäten von 1,18 bis 2,0, vorzugsweise von 1,2 bis 1,5 (gemessen an einer Lösung von 0,5 g Polyester in 100 ml Dichlormethan-Lösung bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter).
15 meter).

Besonders bevorzugte voll-aromatische Polyester enthalten Iso- und Terephthalsäurereste im Verhältnis 7 : 3 bis 3 : 7.

Bevorzugte Diphenole für die Herstellung der voll-aromatischen Polyester sind die oben für die Herstellung
20 der Polycarbonate als bevorzugt beschriebenen Diphenole. Besonders bevorzugt ist Bisphenol A.

Voll-aromatische Polyestercarbonate im Sinne der Erfindung enthalten Iso- und/oder Terephthalsäurereste,
25 Carbonatgruppen, Diphenolreste der allgemeinen Formel (1) bzw. (2), Reste von Kettenabbrechern und gegebenenfalls

- Verzweigungsmitteln. Diese Polyestercarbonate und ihre Herstellung werden beispielsweise in der Zeitschrift "Polymer" 1982, Vol 23, S. 609 - 612 durch C.P. Bosnyak et al. innerhalb des Artikels mit dem Titel "Synthesis and properties of some poly(bisphenol A-iso/terephthalate)-copolycarbonates" sowie in der DE-AS 1 495 302, der veröffentlichten europäischen Patentanmeldung 64 153 und dem US-Patent 4 286 083 beschrieben.
- 5
- Bevorzugte voll-aromatische Polyestercarbonate besitzen ein als Gewichtsmittel bestimmtes Molekulargewicht \bar{M}_w von 10.000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000, ermittelt durch Lichtstreuung.
- 10
- Bevorzugte Pfropfkautschuke B besitzen mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1, vorzugsweise von 0,1 bis 0,8, insbesondere von 0,2 bis 0,6 μm .
- 15
- Der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann bestimmt werden mittels Ultrazentrifugen-Messungen (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid. Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) oder mittels Elektronenmikroskopie und anschließender Teilchenausählung (G. Kämpf, H. Schuster, Angew. Makromolekulare Chemie 14, (1970), 111-129) oder mittels Lichtstreuungsmessungen.
- 20
- Die Pfropfkautschuke B sind vernetzt und haben einen Gelgehalt von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-% und insbesondere von mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf B.
- 25

Der Gelgehalt der vernetzten Dienkautschuke wird bestimmt bei 25°C in Toluol, der Gelgehalt der vernetzten Acrylat-Kautschuke bei 25°C in Dimethylformamid (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1977).

5
10
Bevorzugte Pfropfkautschuke B sind Pfropfpolymerisate von 15 bis 60, vorzugsweise 20 bis 50, insbesondere 25 bis 40 Gew.-% wenigstens eines Vinyl- oder Vinylidenmonomeren aus der Reihe Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, C₁-C₈-Alkylacrylat, C₁-C₈-Alkylmethacrylat, Hydroxy-C₂-C₈-alkyl(meth)acrylat, Epoxy-C₂-C₈-alkyl-(meth)acrylat auf 40 bis 85, vorzugsweise 50 bis 80, insbesondere 60 bis 75 Gew.-% teilchenförmigem vernetztem Dien- oder Acrylatkautschuk, jeweils bezogen auf Pfropfkautschuk B.

15
Die Pfropfmonomeren können einzeln oder auch in Mischungen auf die Pfropfkautschuk-Grundlage aufgepfropft werden.

Bevorzugte Pfropfmonomere sind Methylmethacrylat sowie Mischungen aus Styrol und Methylmethacrylat und Mischungen aus Styrol und Acrylnitril.

20
Bevorzugte Dienkautschuke sind vernetzte Homo- und/oder Copolymerisate aus konjugierten C₄-C₆-Dienen. Bevorzugtes Dien ist Butadien-1,3. Die Diencopolymerisate können neben den Dienresten bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf Diencopolymerisat, Reste anderer ethylenisch ungesättigter
25
Monomeren, wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit einwertigen C₁-C₄-Alkoholen, wie z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, enthalten.

Die Herstellung der Dienkautschuk-Pfropfgrundlage und der daraus hergestellten Pfropfpolymerisate wird z.B. in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406, sowie in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 5 4. Auflage, Bd. 19, Verlag Chemie, Weinheim, 1981, S. 279 bis 284, beschrieben.

Bevorzugte Pfropfgrundlagen auf Basis Acrylatkautschuk sind Polymerisate, die durch Polymerisation von 10 C_1 - C_8 -Alkylacrylaten erhalten werden. Die Polymerisate können auch Copolymerisate der Acrylsäureester mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf Copolymerisat, anderer Vinylmonomerer, wie Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Vinylester, Vinylether, sein.

15 Die Acrylatkautschuke sind vernetzt.

Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere mit mehr als einer copolymerisierbaren Doppelbindung sind Ester ungesättigter C_3 - C_{12} -Monocarbonsäuren und ungesättigter einwertiger C_2 - C_{12} -Alkohole oder gesättigter C_2 - C_{20} - 20 Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen, wie z.B. mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie Trivinyl-, Triallylcyanurat und -isocyanurat; insbesondere Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat.

25 Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens drei copolymeri-

sierbare ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen.

- 5 Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomeren Triallylcyanurat, Triallyliscyanurat, Trivinylcyanurat, Trisacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzenden Monomeren beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk-Pfropfgrundlage.

- 20 Bei cyclischen, vernetzenden Monomeren mit mindestens drei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen ist es vorteilhaft, nicht mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk-Pfropfgrundlage, zu verwenden.

- 15 Acrylatkautschuke können auch mehrschalige Produkte sein, die einen vernetzten Dienkautschuk aus einem oder mehreren konjugierten Dienen, wie Polybutadien, oder ein Copolymerisat eines konjugierten Diens mit einem ethylenisch ungesättigten Monomer, wie Styrol und/oder Acrylnitril, als Kern und anpolymerisiertes Acrylat-
- 20 monomer als Schale enthalten.

Der Anteil des Polydien-Kerns in solchen mehrschaligen Kautschuken kann 0,1 bis 80, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% betragen. Schale(n) und Kern können unabhängig voneinander teilvernetzt oder hochvernetzt sein.

- 25 Bevorzugte gepfropfte Acrylatkautschuke sind solche, die

- a) mit cyclischen trifunktionellen Comonomeren wie Triallylcyanurat und Triallylisocyanurat vernetzt sind (beschrieben in DE-OS 30 39 114);
- b) einen Polybutadien-Kern enthalten (beschrieben in DE-OS 30 39 115);
- c) hergestellt wurden "in Abwesenheit von Suspensionsmittel" (beschrieben in DE-OS 31 17 052).

Bei der Herstellung der Pfropfkautschuke B durch Pfropfcopolymerisation, die üblicherweise in Gegenwart von Radikalstartern, z.B. wasserlöslichen Initiatoren, Emulgatoren oder Komplexbildnern/Pfropfaktivatoren, sowie Reglern durchgeführt wird, bilden sich im allgemeinen neben dem eigentlichen Pfropfcopolymerisat in bestimmtem Ausmaß auch freie Polymerisate bzw. Copolymerisate der die Pfropfhülle bildenden Pfropfmonomeren.

Pfropfkautschuk B im Sinne der Erfindung ist deshalb das durch Polymerisation von Propfmonomeren in Gegenwart des Kautschuklatex erhaltene Produkt, genau genommen also im allgemeinen ein Gemisch aus Pfropfcopolymerisat und freiem (Co)polymerisat der Pfropfmonomeren.

Die erfindungsgemäßen Formmassen weisen optimale Eigenschaften auf, wenn die Menge an freiem (Co)Polymerisat 15 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-%, insbesondere 7 Gew.-%, bezogen auf Komponente B, nicht übersteigt. Der Staudinger-Index dieser freien (Co)polymerisate soll weniger als 0,6 dl/g, vorzugsweise weniger als 0,4 dl/g

betragen, gemessen im Dimethylformamid bei 25°C.

Bevorzugte gepfropfte Dienkautschuke sind z.B. in der DE-PS 2 348 377 und in den DE-OS 2 927 576, 3 025 605, bevorzugte gepfropfte Acrylatkautschuke z.B. in der
5 DE-PS 2 444 584 und in den DE-OS 2 726 256, 3 039 114, 3 039 115, 3 117 052 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe, Flammenschutz-
10 mittel sowie Farbpigmente und/oder Farbstoffe enthalten.

Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die verstärkte Formmasse, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern, Bevorzugte Füllstoffe,
15 die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer Silikate, Feldspat, Quarz, Talkum, Titan- dioxid, Wollastonit.

Die mit Flammenschutzmitteln ausgerüsteten Formmassen enthalten Flammenschutzmittel in einer Konzentration von im
20 allgemeinen 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die flamm- geschützten Formmassen.

Es kommen alle bekannten Flammenschutzmittel in Frage, wie z.B. Polyhalogendiphenyl, Polyhalogendiphenylether, Polyhalogenphthalsäure und ihre Derivate und Polyhalogen-

oligo- und -polycarbonate, wobei die entsprechenden Bromverbindungen besonders wirksam sind. Außerdem enthalten sie in der Regel einen Synergisten, wie z.B. Antimontrioxid.

- 5 Die Herstellung der Mischungen aus thermoplastischem Polyester A und Pfropfkautschuk B kann in den üblichen Mischaggregaten, wie Walzen, Knetern, Ein- und Mehrwellenextrudern, erfolgen. Die Temperatur bei der Herstellung der Mischungen sollte mindestens 10°C und zweckmäßig
10 höchstens 90°C oberhalb des Schmelzpunktes des Polyesters liegen.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich unter Bedingungen, bei denen eine Oxidation weitgehend ausgeschlossen ist, d.h. unter in-
15 ertem Schutzgas wie Stickstoff, Kohlendioxid, Argon oder Helium und/oder unter vermindertem Druck, durchgeführt werden. Geeignet sind alle Apparate, die solche Bedingungen ermöglichen.

- Die aus den erfindungsgemäßen Formmassen durch Spritzguß
20 oder Extrusion hergestellten Formkörper eignen sich besonders dort, wo mit hohen Stoßbelastungen gerechnet werden muß, z.B. im Kfz-Bereich für Stoßfänger, Spoiler Rammleisten, Karosserieteile, Lenkräder, Lenkradsäulen.

Beispiele

Verwendete Komponenten

- I Polybutylenterephthalat mit einer Intrinsic-Viskosität von 1,18 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (Gew.-Verhältnis 1 : 1) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.
- 5
- II Pfropfprodukt aus 80 Gew.-% Pfropfgrundlage aus vernetztem Polybutadien (Gelgehalt 85 Gew.-%, gemessen in Toluol) und 20 Gew.-% Pfropfauflage aus 72 Gew.-Teilen Styrol und 28 Gew.-Teilen Acrylnitril; mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,4, \mu\text{m}$ (Herstellung entsprechend EP-A 22 216).
- 10
- III Pfropfprodukt aus 80 Gew.-% Pfropfgrundlage aus vernetztem Polybutadien (Gelgehalt 85 Gew.-%, gemessen in Toluol) und 20 Gew.-% Pfropfauflage aus Methylmethacrylat (Propfprodukt E aus EP-A 43 491).
- 15
- IV Pfropfprodukt mit Kern/Mantel-Struktur folgender Zusammensetzung: 81 Gew.-% Pfropfgrundlage mit 0,23 Gew.-Teilen Triallylcyanurat und 99,1 Gew.-Teilen n-Butylacrylat, polymerisiert als Mantel um 0,66 Gew.-Teile Polybutadien-Kern (Gel-Gehalt der Pfropfgrundlage 89 Gew.-%, gemessen in Dimethylformamid bei 25°C), sowie 19 Gew.-% Pfropfhülle aus 72 Gew.-Teilen Styrol und 28 Gew.-Teilen Acrylnitril; mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,5 \mu\text{m}$ (Pfropfprodukt L aus EP-A 50 262).
- 20
- 25

Herstellung und Prüfung der Formmassen

Auf einem kontinuierlich arbeitenden Zweiwellenextruder wurden die Komponenten aufgeschmolzen und homogenisiert. Die Zylindertemperaturen wurden so gewählt, daß Masse-
5 temperaturen von 260 - 265°C eingehalten wurden.
Der Schmelzstrang wurde vor dem Austritt aus der Düse entgast, in Wasser abgekühlt, granuliert und getrocknet (Vergleichsbeispiele 1 - 5).

Von den Formmassen wurden auf einer üblichen Spritzguß-
10 maschine Normkleinstäbe gespritzt (Massetemperatur 250°C, Formtemperatur 80°C). Geprüft wurden die Kerbschlagzähigkeit (nach DIN 53 453) bei den angegebenen Temperaturen sowie die Wärmeformbeständigkeit (VICAT-Erweichungstemperatur nach DIN 53 460, Methode B), die Schmelzwärme und
15 die Schmelztemperatur nach der DSC-Methode mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 20°C/Minute.

Das so erhaltene Granulat wurde in einem Glasrohr von 20 mm Durchmesser 200°C heißem Stickstoff (6 l Stickstoff pro Stunde) unterschiedlichen Zeiten ausgesetzt. Nach
20 dem Abkühlen wurden Normkleinstäbe hergestellt und geprüft (erfindungsgemäße Beispiele 1 a/b - 5 a).

Tabelle 1

Le A 22 604

Bei- spiel	Komponente I	Komponente II	Komponente (Gew.-%) III	IV	Erhit- zungs- dauer (Std.)	Kerbschlagzähigkeit (kJ/m ²)				Ankopplungs- grad
						+20°C	-10°C	-20°C	-30°C	-40°C
1 ¹⁾	77	23	-	-	0	ng ²⁾	ng	25	12	11
1 a	77	23	-	-	5	ng	ng	ng	20	15
1 b	77	23	-	-	20	ng	ng	ng	ng	ng
2 ¹⁾	95	5	-	-	0	4	4	4	4	4
2 a	95	5	-	-	20	8	7	7	7	6
3 ¹⁾	85	15	-	-	0	28	14	11	9	8
3 a	85	15	-	-	20	ng	ng	18	13	11
4 ¹⁾	77	-	23	-	0	ng	10	8	7	6
4 a	77	-	23	-	20	ng	ng	20	14	10
5 ¹⁾	77	-	-	23	0	ng	8	5		3
5 a	77	-	-	23	20	ng	ng	13		8

0,02
 0,06
 0,10
 0,028
 0,12
 0,023
 0,11
 0,01
 0,09
 < 0,01
 0,085

1) Vergleichsversuche	Beispiel	VICAT B (°C)	Schmelzwärme (J/g)	Schmelztemperatur (°C)
2) ng = nicht gebrochen	1 ¹⁾	128	36	223
	1 a		41	224
	1 b	136	50	228

0142675

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen aus

A) 65 - 97 Gew.-% (bezogen auf A + B) thermoplastischem Polyester und

5 B) 3 - 35 Gew.-% (bezogen auf A + B) Pfropfkautschuk mit einem Gelgehalt von mindestens 50 Gew.-%,

dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Ankopplungsgrad von mindestens 0,03, bestimmt durch Lösefraktionierung in Hexafluorisopropanol, aufweisen.
10

2. Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Ankopplungsgrad von mindestens 0,05 aufweisen.

3. Formmassen nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Ankopplungsgrad von mindestens 0,08 aufweisen.
15

4. Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 bis 60 Gew.-% Glasfasern, bezogen auf die Summe aus A, B und Glasfasern, enthalten.
20

5. Verfahren zur Herstellung der Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischung der Komponenten A und B auf Temperaturen von 5 bis 80°C unterhalb des Polyester-Schmelzpunkts, gemessen als Schmelztemperatur-Maximum mittels Differential Scanning Calorimeter (DSC) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 20°C/Minute, erhitzt, bis ein Ankopplungsgrad von mindestens 0,03 erreicht ist.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischung auf Temperaturen von 10 bis 50°C unterhalb des Polyester-Schmelzpunkts erhitzt.
- 15 7. Verfahren nach Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischung auf Temperaturen von 15 bis 40°C unterhalb des Polyester-Schmelzpunkts erhitzt.
8. Verfahren nach Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischung erhitzt, bis ein Ankopplungsgrad von mindestens 0,05 erreicht ist.
- 20 9. Verfahren nach Ansprüchen 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischung erhitzt, bis ein Ankopplungsgrad von mindestens 0,08 erreicht ist.
10. Verwendung der Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 4 zur Herstellung von Formkörpern.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0142675

Nummer der Anmeldung

EP 84 11 1351

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	EP-A-0 083 796 (BAYER)		C 08 L 67/02 C 08 J 3/12
A	EP-A-0 029 931 (BAYER)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 08 L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18-12-1984	Prüfer STIENON P.M.E.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			